BEITRÆGE

ZUR

KENNTNISS DES NARCOTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

PAUL BIERMANN

AUS MAGDEBURG.

FREIBURG I B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

BEITRÆGE

ZUR

KENNTNISS DES NARCOTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

PAUL BIERMANN

AUS MAGDEBURG.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

SEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0149

Im Opium, dem eingetrockneten Safte der grünen Samenkapseln des Mohn's (Papaver somniferum) befindet sich unter einer grösseren Menge von Alkaloïden, von denen das Morphin wohl das wichtigste ist, auch das Narcotin. Dasselbe macht im Opium etwa 4—8 % aus.

Das Narcotin wurde bereits im Jahre 1803 von Derosne dargestellt, jedoch nicht näher in seinen Eigenschaften charakterisiert; erst Robiquet[1] erkannte dasselbe im Jahre 1817 als ein eigenthümliches Alkaloïd des Opiums.

Nach Matthiessen und Foster hat es die Formel

$$C_{22}H_{23}NO_7$$

erhalten, welche nicht nur gut mit den Analysen stimmt, sondern auch die Zersetzungsproducte desselben sehr gut erklärt.

---

[1] Annalen 5, 84.

Es möge mir hier gestattet sein, die Darstellungsweise, sowie die wichtigsten Eigenschaften des Narcotins kurz anzuführen.

Zur Darstellung des Narcotins lassen sich die Rückstände des Opiums, welche nach der Extraction desselben mit Wasser, behufs Darstellung von Morphin, verbleiben, gut verwenden, da sie noch den grössten Theil dieses Alkaloïds zu enthalten pflegen.

Zu diesem Zwecke zieht man diese Rückstände mit verdünnter Salzsäure aus, fällt den Auszug mit Soda, kocht den Niederschlag mit 80-procentigem Weingeist aus, concentriert die alkoholische Lösung und lässt krystallisieren: Die erhaltenen Narcotinkrystalle werden mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert.

Das Narcotin krystallisiert aus Alkohol oder Aether in farblosen, durchsichtigen, perlglänzenden Prismen oder büschlig vereinigten, häufig platten Nadeln des orthorhombischen Systems. Es ist geruch- und geschmacklos und reagiert neutral. Sein Schmelzpunct liegt bei 176° C. (uncorr.). In Wasser ist es nahezu vollständig unlöslich, in geringer Menge löst es sich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, am leichtesten löslich ist es in Chloroform.

Das Narcotin enthält drei Methylgruppen,

die beim Erhitzen desselben auf hohe Temperatur in Form von Trimethylamin entweichen.

Mit Säuren verbindet sich das Narcotin zu sauer reagierenden, meist nicht krystallisierbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Ammoniak, ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden das Narcotin aus seinen Salzlösungen als weisses, krystallinisches, in einem Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliches Pulver ab.

Das Narcotin hat zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden; im Vergleich zu anderen Opiumalkaloïden besitzt es jedoch nur eine geringe Wirkung.

Durch Oxydationsmittel erleidet das Narcotin die mannigfaltigsten Zersetzungen: Die wichtigsten Producte, die hierbei auftreten, sind das Cotarnin, eine stickstoffhaltige, und die Opiansäure, eine stickstofffreie Substanz.

Das Cotarnin

$$C_{12}H_{13}NO_3+H_2O$$

ist eine einsäurige, schwach alkalisch reagierende, sehr bitter schmeckende Base, welche mit Säuren leicht lösliche, gut krystallisierende Salze bildet. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und krystallisiert in farblosen, nadelförmigen, bei 100° C. schmelzenden Krystallen.

Die Opiansäure

$$C_{10}H_{10}O_5=(O.CH_3)_2C_6H_2\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}$$

bildet farblose, feine, bei 140° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die Opiansäure nicht, sondern krystallisiert wieder aus.

Additionsproducte des Narcotin's mit Halogenalkylen sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Veranlasst durch die äusserst interessanten Untersuchungen des Herrn Prof. Claus auf dem Gebiete der Chinaalkaloïde, sowie Morphiumalkaloïde (Morphin, Narceïn, Papaverin) unterzog ich mich der Aufgabe, auch des Narcotin's Additionsfähigkeit gegen Halogenalkyle näher zu untersuchen.

Da es nun ferner für die Characterisierung dieser Basen wichtig ist, so reihe ich diesen Untersuchungen solche über das Verhalten der gebildeten Additionsproducte sowohl gegen feuchtes Silberoxyd, als auch gegen Aetzkali, an.

Darstellung des Jodmethyl-Narcotin's.

Beckett[1] hat schon vor längerer Zeit den ersten Versuch gemacht, Halogenalkyl an das Narcotin zu addieren, indem er Narcotin und Jodaethyl bei Gegenwart von Alkohol auf einander wirken liess.

Dabei hatte er jedoch, wie Herr Prof. Claus gezeigt hat, **nicht** die gewünschten Additionsproducte erhalten, sondern es lag, infolge der Gegenwart von Alkohol, **nur** das halogenwasserstoffsaure Salz des Narcotins vor ihm, welches Beckett irrthümlicherweise für das Additionsproduct hielt.

Um zu der gewünschten Verbindung zu gelangen, vermied ich daher die Anwendung von Alkohol vollständig und wandte die von Claus[2] und Ritzefeld vorgeschlagene Methode auch für die Darstellung der Additionsproducte des Narcotins an.

[1] Soc. 29, 167.

[2] Berl. Ber. XVIII, 1569.

I. 10 gr. Narcotin wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl mehrere Tage lang am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbad erhitzt.

II. 10 gr. Narcotin wurden mit der genau berechneten Menge des halogenisierten Alkoholradicals, in einer Schiessröhre eingeschlossen, 12 Stunden lang der Temperatur von 100° C. ausgesetzt.

III. 10 gr. Narcotin wurden mit der genau berechneten Menge Jodmethyl in einen Erlenmeyer Kolben gebracht; dieser wurde dann gut verschlossen und an einem Ort von ziemlich constanter Temperatur mehrere Monate lang sich selbst überlassen.

Das Resultat aller dieser drei Versuche war ein negatives. Denn die Krystallmassen, die ich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schön weisser Farbe erhielt und deren Schmelzpunct ich zu 170—176° C. fand, wurden bei näherer Untersuchung als unverändertes Narcotin erkannt.

Auch beim Erhitzen von Narcotin und Jodmethyl im eingeschlossenen Rohr auf 120° C. längere Zeit hindurch erhielt ich denselben ungünstigen Erfolg, nur war hierbei der Röhreninhalt hier und da mit rothbraunen und gelbrothen Partikelchen vermischt, die Jod enthielten und ohne Zweifel das Additionsproduct, wenn auch noch in sehr unreinem Zustande, repräsentierten.

Nachdem sich so gezeigt, dass das Narcotin der Addition schwerer zugängig ist, als andere Alkaloïde, setzte ich von nun an bei den folgenden Versuchen die zugeschmolzenen Röhren, in denen jetzt auch ein Ueberschuss von Jodmethyl vorhanden war, im Schiessofen einer Temperatur von ca. 150° C. etwa 8—10 Stunden aus.

Der Inhalt der Röhren hatte sich nach dieser Zeit fast vollständig geröthet und zeigte sich nach dem Abkühlen in Wasser zum grössten Theil löslich. Aus dieser wässrigen Lösung nun erhielt ich durch Eindampfen das gewünschte Additionsproduct.

Ich will gleich hier einer interessanten Erscheinung erwähnen, welche auch auf alle die andern im folgenden beschriebenen Additionsproducte mehr oder weniger Bezug hat. Das Additionsproduct nämlich wird erhalten in zwei Modificationen; äusserlich schon sind dieselben vollständig von einander verschieden, während sie genau dieselbe Zusammensetzung haben. In krystallinischer Form, und zwar in Gestalt eines feinen, gelben Pulvers ist es nur aus äusserst verdünnten Lösungen zu erhalten, während aus den Mutterlaugen das Additionsproduct nur als ein zähes, braunes balsamisches Harz gewonnen wurde. Das erstere Product ist in Wasser schwer löslich, das letztere dagegen äusserst leicht. Auch die Ausbeute des ersteren ist sehr gering; so erhielt ich z. B. von 100 grm. angewandtem Narcotin und

100 grm. Jodmethyl nur 10 grm. von obigem feinkrystallinisch körnigem, gelbem Pulver. Von dem harzartigen Körper erhielt ich dagegen aus der gleichen angewandten Menge 103 grm.

Es wurden noch einige Versuche über die Krystallisationsfähigkeit des Narcotinjodmethylates angestellt:

1. Eine Lösung des krystallinischen Productes in Wasser, schnell eingedampft, liefert **nicht** dasselbe krystallinische Product wieder, sondern nur das harzartige.

2. Eine sehr verdünnte Lösung des harzartigen Productes in Wasser, scheidet **nicht** das krystallinische Product aus, sondern nur wieder das harzartige.

Der rothe Farbstoff, der in den Röhren aufgetreten war, wurde zum grössten Theil durch Kochen mit Thierkohle der wässrigen Lösung ihres Inhalts entfernt.

Das Additionsproduct löst sich also in Wasser und Alkohol, kaum in Chloroform und ist absolut unlöslich in Aether. Der Schmelzpunct liegt bei 187° C. (uncorr.).

Die Krystallwasserbestimmung ergab, dass das Jodmethyl-Narcotin kein Krystallwasser ent-

hält, denn 0,2685 gr. der lufttrockenen Substanz nahmen nach mehrstündigem Erhitzen bis zum constanten Gewicht auf 105—110 ° C. nur um 0,0004 gr. ab, welcher Verlust nur auf mechanisch anhaftende Feuchtigkeit schliessen lässt.

I. Jodbestimmungen:

Die Jodbestimmungen wurden durch Fällung der wässerigen, mit Salpetersäure schwach angesäuerten, Lösung des Additionsproductes mit Silbernitrat ausgeführt.

a. Vom harzartigen Product:

1) 0,2510 gr. ergaben:
0,0985 gr. AgJ = 0,0532 gr. J = 21,19 % J.

2) 0,4895 gr. ergaben:
0,2005 gr. AgJ = 0,1083 gr. J = 22,12 % J.

b. Vom krystallinischen Product:

3) 0,3180 gr. ergaben:
0,1335 gr. AgJ = 0,07214 gr. J = 22,68 % J,

während sich für die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$$

22,88 % Jod berechnen.

II. Verbrennung:

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt:

1) 0,1562 gr. Substanz ergaben:

0,2840 gr. CO_2 = 0,07763 gr. C = 49,69 % C und
0,0784 gr. H_2O = 0,00871 gr. H = 5,56 % H.

2) 0,3115 gr. Substanz ergaben:

0,1397 gr. H_2O = 0,0155 gr. H = 4,98 % H.

Diese Zahlen stellen sich zu der Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$$

in folgender Weise:

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 49,91 %	49,69 %	—	—	—
H 4,68 %	5,56 %	4,98 %	—	—
N 2,52 %	—	—	—	—
O 20,18 %	—	—	—	—
J 22,88 %	—	21,19 %	22,12 %	22,68 %.

Bromcadmiumdoppelsalz des Narcotinmethyljodid's.

Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des Jodmethyl-Additionsproductes mit einer concentrierten wässrigen Lösung von Bromcadmium fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag von gelblich weisser Farbe aus.

Es empfiehlt sich, diese Operation nur in der Kälte auszuführen, da im andern Falle beim Zusammenbringen der heissen Lösungen sich gern schmierige Massen bilden.

Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und über Schwefelsäure getrocknet.

Der Beweis, dass in diesem Doppelsalz (sowie auch in später zu beschreibenden) beide Halogene, Jod neben Brom, vorhanden sind, wurde durch folgenden Versuch geliefert.

Eine geringe Menge des Doppelsalzes wurde in Salpetersäure gelöst, sodann Schwefelkohlenstoff und einige Tropfen Chlorwasser hinzugesetzt. Der Schwefelkohlenstoff nahm durch das Jod sofort eine violette Färbung an; bei weiterem Zusatz von Chlorwasser war nach dem Verschwinden der violetten Färbung ganz deutlich die braun-gelbe Farbe des Broms wahrzunehmen.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether, löslich nur in starken Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure.

Es beginnt bei 170° C. etwa sich braun zu färben, bei 190° C. ist es unter Aufblähen vollständig geschmolzen, wobei sich Dämpfe entwickeln, die deutlich nach Trimethylamin riechen.

Krystallwasser ist in dieser Verbindung nicht vorhanden.

Cadmiumbestimmung:

Die Cadmiumbestimmung wurde durch Fällung der ammoniakalisch gemachten Lösung des Doppelsalzes mit Schwefelammonium ausgeführt.

Die Analyse lieferte:

1) 0,2050 gr. getrockneter Substanz ergaben:
0,0363 gr. CdS = 0,0281 gr. Cd = 13,70 % Cd.

2) 0,1865 gr. getrockneter Substanz ergaben:
0,0327 gr. CdS = 0,0254 gr. Cd = 13,61 % Cd.

Für die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J.CdBr_2$$

berechnen sich:

13,54 % Cd.

Gefunden:		Berechnet:
I	II	
Cd: 13,70 %	13,61 %	13,54 %.

Platindoppelsalz des Jodmethyl-Narcotins.

Dieses Doppelsalz wird erhalten durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung des Additionsproductes.

Es bildet ein violett-rothes Pulver.

Auch durch fractionierte Fällung mit Platinchloridlösung ist keine andere Farbe des Doppelsalzes zu erzielen.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser; nur starke Säuren sind im Stande es zu lösen. Der Schmelzpunct liegt bei 212° C. (uncorr.), bei welcher Temperatur wiederum der Geruch nach Trimethylamin auftritt.

Das Doppelsalz ist krystallwasserfrei.

Platinbestimmung:

Die Platinbestimmung wurde durch Glühen der Substanz im Claus'schen Röhrchen ausgeführt.

Die Analyse lieferte:

0,1909 gr. Substanz ergaben:

0,0262 gr. Pt = 13,72 % Pt,

während sich für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J)_2PtCl_4$:

13,62 % Pt berechnen.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 13,72 %	13,62 %.

Der Nachweis des Jodes wurde auf dieselbe Weise geführt, wie beim vorhergehenden Doppelsalz (pag. 16).

Jodaethylnarcotin.

Dieses Additionsproduct wird am besten auf die gleiche Weise dargestellt, wie das vorige.

Narcotin und Jodaethyl in gleichem Verhältniss wurden in Röhren eingeschmolzen und ca. 10 Stunden lang einer Temperatur von 150° C. im Schiessofen ausgesetzt.

Das Reactionsproduct, das durch einen rothen Farbstoff verunreinigt war, wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt.

Aus der Lösung erhielt ich das Additionsproduct in Gestalt eines feinkrystallinisch körnigen, hellgelben Pulvers.

In dieser Form ist es jedoch, genau wie das Jodmethylnarcotin, nur aus ganz verdünnten Lösungen zu erhalten, während sämmtliche Mutterlaugen ein braungelbes Harz liefern.

Auch die Eigenschaften dieses Additionsproductes stimmen mit denen des vorigen überein.

Das krystallinische Product löst sich schwer in Wasser, das harzartige dagegen äusserst leicht. Beide sind leicht löslich in Alkohol und verhalten sich gegen Aether vollständig indifferent.

Das Narcotinaethyljodid enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches beim längeren Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 105—110° C. weggeht.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,6585 gr. der bei 110° C. erhitzen Substanz verlor an Gewicht:

0,0225 gr. H_2O = 3,41 % H_2O.

Für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J + 1Mol.H_2O$

berechnen sich:

3,08 % H_2O.

Der Schmelzpunct der entwässerten Substanz liegt bei 184° C. (uncorr.).

Die Analysen des getrockneten Präparates ergaben:

II. Jodbestimmung:

0,3165 gr. der angewandten Substanz lieferten: 0,1305 gr. AgJ = 0,0705 gr. J = 21,95 % J.

Für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$

berechnen sich: 22,31 % Jod.

III. Verbrennung:

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und Kupferoyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt:

a) Vom harzartigen Product:

0,3201 gr. getrockneter Substanz ergaben:

0,5835 gr. CO_2 = 0,1591 gr. C = 49,70 % C und
0,1603 gr. H_2O = 0,0178 gr. H = 5,56 % H.

b) Vom krystallinischen Product:

0,1595 gr. getrockneter Substanz ergaben:

0,2945 gr. CO_2 = 0,0803 gr. C = 50,31 % C und
0,0801 gr. H_2O = 0,0089 gr. H = 5,57 % H.

Es berechnen sich für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$:

50,61 % C und 4,92 % H.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	50,61 %	49,70 %	50,31 %	—
H	4,92 %	5,56 %	5,57 %	—
N	2,47 %	—	—	—
O	19,68 %	—	—	—
J	22,31 %	—	—	21,95 %.

Platindoppelsalz des Jodaethylnarcotin.

Dasselbe wird erhalten durch Versetzen einer wässrigen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten, Lösung des Additionsproductes mit Platinchlorid.

Das Platindoppelsalz bildet ein violettbraunes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether vollständig unlöslich ist; nur starke Säuren vermögen es zu lösen.

Diese Verbindung enthält 4 Molecüle Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,2720 gr. der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab einen Gewichtsverlust von

0,0127 gr. H_2O = 4,66 % H_2O.

Für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J)_2PtCl_4+4H_2O$

berechnen sich: 4,64 % H_2O.

Der Schmelzpunct der entwässerten Substanz liegt bei 214° C.

II. Platinbestimmung:

1) 0,6940 gr. der getrockneten Substanz ergaben:

0,0990 gr. Pt = 14,26 % Pt.

2) 0,1200 gr. ergaben:

0,0165 gr. Pt = 13,75 % Pt.

3) 0,2745 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0362 gr. Pt = 13,11 % Pt,

während sich für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J)_2PtCl_4$

13,33 % Pt berechnen:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Pt 13,33 %	14,26 %	13,75 %	13,11 %.

Narcotinaethylbromid.

Dieses Additionsproduct wird erhalten, indem man die beiden Componenten, Narcotin und Aethylbromid, zu gleichen Molecülen in Röhren einschmilzt und die letzteren 10—12 Stunden lang einer Temperatur von 130—150° C. aussetzt.

Der auch hierbei auftretende Farbstoff wird am besten mit Thierkohle entfernt.

Der Röhreninhalt wird mit Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Auch hier tritt jene intressante Erscheinung wieder auf, dass nämlich nur aus äuserst verdünnten Lösungen das Additionsproduct in Form eines fein krystallinischen körnigen Pulvers von grünlicher Farbe zu erhalten ist, während jede, wenn auch nur schwach eingedampfte, Lösung das Additionsproduct nur als harzartigen Körper liefert.

Auch hier ist die Ausbeute des krystallinischen Productes eine gleich ungünstige, wie die bei der Darstellung des Jodmethylnarcotin's.

Ebenso verhält sich schliesslich noch die Löslichkeit dieser beiden verschiedenartigen Producte: Das krystallinische löst sich schwer, das harzartige dagegen äusserst leicht in Wasser.

Alle Versuche, das einmal harzartig erhaltene Product durch irgend welche Mittel wieder in das krystallinische überzuführen, schlugen auch hier fehl.

Das Bromaethylnarcotin löst sich also in Wasser und Alkohol, sehr schlecht in Chloroform und Benzol und ist absolut unlöslich in Aether.

Es enthält $^1/_2$ Molecül Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

1,0850 gr. der bei 110—120° C. getrockneten Substanz ergab einen Verlust von:

0,0195 gr. H_2O = 1,79 % H_2O,

während sich für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Br + {}^1/_2 Mol.H_2O$

1,70 % H_2O berechnen.

Der Schmelzpunct der entwässerten Substanz liegt bei 204° C.

II. Brombestimmung:

a) Vom harzartigen Product:

1. 0,5365 gr. der getrockneten Substanz ergaben:

0,1880 gr.AgBr=0,0800 gr.Br = 14,91% Br.

b) Vom krystallinischen Product:

2. 0,2755 gr. der getrockneten Substanz ergaben:

0,0969 gr. AgBr = 0,0412 gr. Br = 14,95 % Br.

Die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Br$

verlangt: 15,32 % Brom.

III. Verbrennung:

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

Die Analyse lieferte:

0,2155 gr. der getrockneten Substanz ergaben:

0,4365 gr. CO_2 = 0,1172 gr. C = 54,38 % C u.

0,1190 gr. H_2O = 0,01322 gr. H = 6,13 % H.

Die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Br$

verlangt: 55,17 % C und 5,36 % H.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	55,17 %	54,38 %	—	—
H	5,36 %	6,13 %	—	—
N	2,64 %	—	—	—
O	21,45 %	—	—	—
Br	15,32 %	—	14,91 %	14,95 %.

Zinkchloriddoppelsalz des Bromaethyl-Narcotins.

Dies Doppelsalz entsteht durch Versetzen einer wässrigen Auflösung des Bromaethylnarcotins mit Zinkchlorid.

Es entsteht nicht sofort beim Zusammentreffen der beiden Componenten. Gewöhnlich ist nur eine milchige Trübung wahrzunehmen; das Entstehen eines Niederschlages kann durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe bedeutend beschleunigt werden, wobei derselbe in Form eines krystallinischen grünlich-gelben Pulvers zu Boden fällt. Dasselbe wird von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Aether ausgewaschen, worin das Doppelsalz unlöslich ist, während es in heissem Alkohol und viel heissem Wasser löslich ist.

Bei dem Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung des Narcotinaethylbromid's wird das Brom durch Chlor ersetzt, wie die folgenden Ana-

lysen ergeben. Es hat demnach das Doppelsalz die Zusammensetzung:

$$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2ZnCl_2.$$

Dasselbe enthält $3^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

1) 0,4633 gr. der bei 110—120° C. getrockneten Substanz ergab:

0,0283 gr. H_2O = 6,10 % H_2O.

2) 0,3421 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0202 gr. H_2O = 5,90 % H_2O.

Es berechnet sich für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2ZnCl_2 + 3^1/_2H_2O$

5,46 % H_2O.

II. Zinkbestimmung:

0,3280 gr. ergaben durch Glühen im Platintiegel:

0,01855 gr. Zn = 5,65 % Zn.

Die Formel:

$$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2ZnCl_2$$

fordert:

5,95 % Zn.

Der Schmelzpunct dieser Verbindung liegt bei 206° C.

Berechnet:	Gefunden:
Zn 5,95 %	5,65 %.

Platindoppelsalz des Bromaethyl- resp. Chloraethylnarcotins.

Zu einer wässrigen Lösung des Additionsproductes wurde nach dem Ansäuren mit Salzsäure Platinchloridlösung gesetzt. Das sich hierbei bildende Platindoppelsalz wird als hellbraunes, krystallinisches Pulver gewonnen.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes entspricht der Formel:

$$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4,$$

denn durch den Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung des Additionsproductes tauscht sich das Bromatom gegen das Chloratom um.

Das Doppelsalz enthält 3 Molecüle Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,5030 gr. der bei 110—120° C. getrockneten Substanz ergaben:

0,0220 gr. H_2O = 4,37 % H_2O,

während sich für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4+3H_2O$

berechnet: 4,00 % H_2O.

Der Schmelzpunct dieses Doppelsalzes liegt bei 178° C.

II. Platinbestimmung:

0,2764 gr. der entwässerten Substanz ergab:

0,0412 gr. Pt = 14,90 % Pt.

Die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$

fordert: 15,22 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 15,22 %	14,90 %.

Narcotinbenzylchlorid.

Zur Darstellung des Narcotinbenzylchlorid's wurden Narcotin und Benzylchlorid zu etwa gleichen Mengen in Röhren eingeschmolzen und 10—12 Stunden lang einer Temperatur von 150° C. im Schiessofen ausgesetzt. Nach dieser Zeit waren die Narcotinkrystalle vollständig verschwunden und der Inhalt der Röhren hatte eine dicke, ölige Consistenz von vollständig dunkelrot-brauner Farbe angenommen. Die ganze Masse wurde darauf mit heissem Wasser versetzt, worin dieselbe in Lösung ging. Aus dieser Lösung nun, mochte sie noch so verdünnt sein, bekam ich, im Gegensatz zu den früheren Additionsproducten, keine Spur eines krystallinischen Productes, sondern nur einen harzartigen Körper, der allerdings das gewünschte Narcotinbenzylchlorid repräsentiert. Es ist mir auch auf keine Weise gelungen, das harzartige Product in eine krystallinische Form überzuführen: Einerlei

ob die Lösungen mit Aether, Benzol oder Chloroform behandelt wurden, oder ob der feste Körper in Alkohol gelöst und für sich eingedampft wurde: Immer bestand der Rückstand aus jenem weichem Harz. Auch ein Zusatz von Chloroform zu der alkoholischen Lösung gab das gleich ungünstige Resultat in Bezug auf die Krystallisationsfähigkeit des Narcotinbenzylchlorid's.

Dieses weiche Harz nun wurde durch längeres Erwärmen auf etwa 70—80° C. im Trockenschranke von der mechanisch anhaftenden Feuchtigkeit befreit.

Mit dieser lufttrockenen Substanz wurde eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen und es zeigte sich, dass dies Additionsproduct davon 3 Molecüle enthält, welche beim Erhitzen auf 110° C. allmälig entweichen.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,4120 gr. der angewandten Substanz hatten einen Gewichtsverlust aufzuweisen von:

0,0395 gr. H_2O = 9,58 % H_2O.

Die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl + 3H_2O$$

verlangt dagegen:

9,10 % H_2O.

Das Narcotinbenzylchlorid löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol: Benzol und Chloroform vermögen es fast gar nicht zu lösen und Aether verhält sich vollständig indifferent gegen dasselbe. Die Verbindung schmilzt in ihrem Krystallwasser zwischen 90 und 100° C.

II. Chlorbestimmung:

1) 0,6935 gr. angewandter Substanz ergaben: 0,1675 gr. AgCl = 0,0418 gr. Cl = 6,02 % Cl.

2) 0,4645 gr. der angewandten Substanz ergaben:
0,1182 gr. AgCl = 0,0288 gr. Cl = 6,20 % Cl.

Die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5CH_2Cl$$

verlangt:

6,58 % Chlor.

III. Verbrennung:

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

1) 0,2939 gr. der trockenen Substanz ergaben:
0,6835 gr. CO_2 = 0,1864 gr. C = 63,42 % C und
0,1568 gr. H_2O = 0,01742 gr. H = 5,92 % H.

2) 0,3650 gr. der trockenen Substanz ergaben:

0,8580 gr. CO_2 = 0,2340 gr. C = 64,10 % C und
0,1905 gr. H_2O = 0,02116 gr. H = 5,79 % H.

Die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl$$

verlangt:

64,50 % C und 5,56 % H.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	64,50 %	63,42 %	64,10 %	—	—
H	5,56 %	5,92 %	5,79 %	—	—
N	2,59 %	—	—	—	—
O	20,76 %	—	—	—	—
Cl	6,58 %	—	—	6,02 %	6,20 %.

Bromcadmiumdoppelsalz des Narcotinbenzylchlorid's.

Eine ziemlich concentrierte Lösung von dem Additionsproduct in Wasser mit einer eben solchen von Bromcadmium zusammengebracht und zwar, um Schmieren zu vermeiden, bei gewöhnlicher Temperatur, liefert einen fast weissen, krystallinischen Niederschlag, aus ganz feinen, kleinen Nädelchen bestehend. Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet.

Dies Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Es enthält $^1/_2$ Molecül Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,2143 gr. der bei 105—110° C. getrockneten Substanz lieferte:

0,0023 gr. H_2O = 1,07 % H_2O.

Für die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl.CdBr_2 + {}^1/_2H_2O$$

berechnet sich:

1,09 % H_2O.

Der Schmelzpunct der Verbindung liegt bei 146° C.

II. Cadmiumbestimmung:

Das Cadmium wurde in dieser Verbindung als Schwefelcadmium bestimmt und zwar so, dass die Substanz in concentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Cadmium mit Schwefelammonium ausgefällt wurde. Es macht sich bei dieser Methode der ausgeschiedene Schwefel viel weniger merklich, als beim Fällen der sauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff.

Die Analysen ergaben:

1) 0,3655 gr. der getrockneten Substanz lieferte:
0,0635 gr. CdS = 0,0493 gr. Cd = 13,48 % Cd.

2) 0,3730 gr. der getrockneten Substanz lieferte:
0,0654 gr. CdS = 0,0508 gr. Cd = 13,61 % Cd.

Für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl.CdBr_2$

berechnen sich:

13,81 % Cadmium.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cd	13,81 %	13,48 %	13,61 %.

Platindoppelsalz des Narcotinbenzylchlorid's.

Eine wässrige mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Additionsproductes wird mit Platinchlorid versetzt. Sofort scheidet sich das Doppelsalz in Form eines hellgelben krystallinischen Pulvers ab, das sodann abfiltriert und getrocknet wird.

Das Doppelsalz vermögen nur Säuren, wie Salzsäure oder Salpetersäure, zu lösen; Wasser, Alkohol oder Aether sind dazu nicht im Stande.

Die Verbindung enthält 2 Molecüle Krystallwasser, die beim Erhitzen entweichen.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,4115 gr. der bei 110° C. cr. getrockneten Substanz ergab:

0,0105 gr. H_2O = 2,30 % H_2O.

Für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl)_2PtCl_4+2H_2O$

berechnen sich:

2,47 % H_2O.

Der Schmelzpunct der entwässerten Substanz liegt bei 191° C.

II. Platinbestimmung:

0,1080 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0148 gr. Pt = 13,70 % Pt.

Für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_6H_5.CH_2Cl)_2PtCl_4$

werden berechnet:

13,89 % Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 13,89 %	13,70 %.

Narcotinaethylnitrat.

Um zu versuchen, ob diese Verbindung entstünde, wurde eine Auflösung von Narcotinaethylbromid in Wasser mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und darauf mit Silbernitratlösung versetzt. Die Umsetzung, die hierbei erfolgt, geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Br + AgNO_3 =$$
$$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5NO_3 + AgBr.$$

Der entstehende Niederschlag besteht auch richtig aus abgeschiedenem Bromsilber, das von der Flüssigkeit abfiltriert wurde.

Die Lösung hatte eine dunkelrothe Farbe angenommen, weshalb sie zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht wurde. Beim Einengen der Lösung war jedoch das Aethylnitratnarcotin absolut nicht krystallisiert zu erhalten, immer nur blieben syrupdicke schwarzbraune Schmieren zurück. Einigemal jedoch schienen Krystalle in diesen schmierigen Rückständen sich zu befinden, die aber auf keine Weise

aus denselben isoliert werden konnten. Auch aus ganz verdünnten Lösungen wurde die gewünschte Verbindung nie erhalten, selbst nach mehrmonatlichem Stehen war keine Spur von irgend welcher krystallinischer Abscheidung wahrzunehmen. Beim starken Eindampfen schien sich die Verbindung zu zersetzen.

Um aus diesen unliebsamen Schmieren das

Platindoppelsalz

darzustellen, wurde ein Theil der oben erwähnten Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz, welches hierbei entsteht, ist ein gelblich braunes Pulver, das unlöslich in Wasser ist und den Schmelzpunct 178° C. zeigt. Durch den Zusatz von Salzsäure wird auch hier der Salpetersäurerest (NO_3) durch Chlor ersetzt, so dass dieser Verbindung die Formel:

$$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$$

zukommt.

Das Doppelsalz enthält 3 Molecüle Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,2620 gr. der bei 110—120° C. getrockneten Substanz ergaben:

0,01145 gr. H_2O = 4,33 % H_2O,

während sich für die Formel:

$$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4+3H_2O$$

berechnen: 4,00 % H_2O.

II. Platinbestimmung:

1) 0,2510 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0360 gr. Pt = 14,34 % Pt.

2) 0,5050 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0755 gr. Pt = 14,95 % Pt.

Berechnet werden für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$

15,22 % Platin.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt 15,22 %	14,34 %	14,95 %.

Narcotinmethylchlorid.

Da wegen des gasförmigen Zustandes des Chlormethyl's eine direkte Einwirkung desselben auf Narcotin nicht einfach ermöglicht werden konnte, so versuchte ich, auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus, auf andere Weise zu obiger Verbindung zu gelangen:

1) Mehrere Gramm Narcotinmethyljodid wurden im Porzellanmörser mit einer frisch bereiteten, etwa gleichen Menge Chlorsilber innig zusammengerieben, die breiartige, schmutzig gefärbte Masse mit destilliertem Wasser ausgelaugt, die rothbraune Lösung mit Thierkohle entfärbt und zum Krystallisieren gebracht.

2) Mehrere Gramm Narcotinmethyljodid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit frisch bereitetem Chlorsilber versetzt. Diese Mischung wurde sodann in einer Schale mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Auf diese Art scheint die Umsetzung schneller und besser zu erfolgen, als auf die erstere.

War nun ein Austausch zwischen dem Jodatom des Additionsproductes und dem Chloratom des Chlorsilbers vor sich gegangen, so musste die entstandene neue Verbindung sich in der wässrigen Lösung befinden, während die breiartige Masse aus Jodsilber bestehen musste.

Es schien sich dies zu bestätigen, denn schon äusserlich konnte man dasselbe wahrnehmen, da die weisse Farbe des Chlorsilbers in die gelbe des Jodsilbers übergegangen war.

Der dicke Niederschlag wurde nun abfiltriert und die klare hellgelb aussehende, durch Thierkohle entfärbte, Lösung ebenfalls in Krystallisationsschalen gegossen.

Aus beiden Lösungen nun erhielt ich bei genügender Konzentration, wenn die Verdunstung recht langsam vor sich gegangen war, das gewünschte Product als strahlig, krystallinische Masse von gelbbrauner Farbe.

Dasselbe entspricht dem verlangten Narcotinmethylchlorid, wie die nachfolgenden Analysen beweisen.

Das Narcotinmethylchlorid löst sich ausserordentlich leicht in Wasser und schmilzt in seinem Krystallwasser, von dem es 3 Molecüle enthält, schon zwischen 80—90° C.

Das Krystallwasser entweicht bei längerem Stehen über Schwefelsäure.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,4010 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,0395 gr. H_2O = 9,85 % H_2O.

Die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl+3H_2O$

fordert:

10,44 % H_2O.

II. Chlorbestimmung:

1) 0,1660 gr. der getrockneten Substanz lieferte:

0,0585 gr. AgCl = 0,0143 gr. Cl = 8,01 % Cl.

2) 0,3470 gr. der getrockneten Substanz lieferte:

0,1022 gr. AgCl = 0,0243 gr. Cl = 7,00 % Cl.

3) 0,2620 gr. der getrockneten Substanz lieferte:

0,0805 gr. AgCl = 0,0196 gr. Cl = 7,48 % Cl,

während sich für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$

7,55 % Chlor berechnet.

Berechnet:	Gefunden:
	1) 8,01 % Cl.
Cl 7,55 %	2) 7,00 % Cl.
	3) 7,48 % Cl.

Platindoppelsalz vom Chlormethylnarcotin.

Dasselbe erhält man durch Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten, Lösung des Chlormethylnarcotins in Gestalt eines hellgelben, fein krystallinisch körnigen Pulvers.

Dies Doppelsalz ist löslich in heissem Wasser und enthält ein Molecül Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,3265 gr. der bei 110—120° C. getrockneten Substanz ergab:

0,0053 gr. H_2O = 1,62 % H_2O.

Die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 1H_2O$

verlangt:

1,40 % H_2O.

Das Doppelsalz schmilzt bei 227° C. (uncorr.).

II. Platinbestimmung:

0,1740 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0265 gr. Pt = 15,22 % Pt,

während sich für die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2PtCl_4$

berechnen:

15,55 % Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 15,55 %	15,22 %.

Einwirkung von Silberoxyd auf Jodmethylnarcotin.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Einwirkung von feuchtem, frisch bereitetem Silberoxyd auf die quaternären Ammoniumhalogenüre entsprechende quaternäre Ammoniumhydroxyde entstehen. Dieselben zeichnen sich sämmtlich durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser aus, weswegen sie nur äusserst schwierig in reinem krystallisiertem Zustande erhalten werden können, und bilden meist leicht zerfliessliche Salze.

Da es von Interesse schien, zu constatieren, dass auch die Additionsproducte des Narcotin's diese Eigenschaft zeigen, so unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus, dieselben nach diesem Gesichtspuncte hin zu untersuchen.

10 gr. Jodmethylnarcotin wurden mit einem Ueberschuss von frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd in einem Porzellanmörser innig zusammen-

gerieben: Es tritt hierbei der Geruch nach Trimethylamin auf. Nach etwa halbstündigem, heftigen Mischen wurde die jetzt schmutzig braun aussehende Masse mit Wasser ausgelaugt, wodurch die gewünschte Verbindung, wenn sie überhaupt entstanden war, in Lösung gehen musste. Der Rückstand bestand aus Jodsilber und aus, nicht in Reaction getretenem, Silberoxyd. Die abfiltrierte, gelb gefärbte Lösung reagiert stark alkalisch.

Ein Theil dieser Lösung wurde, nachdem der vorhandene Farbstoff durch Kochen mit etwas Thierkohle zum grössten Theil entfernt war, mit Kohlensäure versetzt, um das kohlensaure Salz zu erhalten. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung eingedampft. Die eingeengte Lösung nahm ich sodann mit Alkohol auf.

Beim Verdunsten dieses Gemisches blieben einzelne, in eine harzige Schmiere eingebettete, kleine Kryställchen zurück, offenbar des kohlensauren Salzes, deren Menge aber leider zu gering war, als dass ich sie irgend einer näheren Untersuchung hätte unterziehen können. Die sodann vollständig eingedampfte Lösung wurde mit Salzsäure aufgenommen und, behufs Darstellung des Platindoppelsalzes mit Platinchlorid versetzt.

Der zweite Theil der oben erwähnten Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure direct mit Platinchlorid fractioniert gefällt.

Die dritte Fraction bereits ergab ein Doppel-

salz mit prachtvoller, hellgelber Farbe, das eben so rein erschien, wie das mit diesem identische Platindoppelsalz des Narcotinmethylchlorids. Dieses Platinchloriddoppelsalz löst sich in Wasser, schmilzt bei 227 ° C. und enthält 1 Molecül Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,2403 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,0040 gr. H_2O = 1,66 % H_2O.

Die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 1H_2O$

verlangt:

1,40 % H_2O.

II. Platinbestimmung:

1) 0,1650 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0250 gr. Pt = 15,15 % Pt.

2) 0,3715 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0570 gr. Pt = 15,34 % Pt.

Die Formel:

$(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2PtCl_4$

fordert:

15,55 % Platin.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt 15,55 %	15,15 %	15,34 %.

Einwirkung von Aetzkali auf Narcotinbenzylchlorid.

Herr Prof. Dr. Claus hat durch seine äusserst interessanten Untersuchungen gezeigt, dass die Halogenalkyl-Additionsproducte der Chinaalkaloïde sowie einiger Opiumalkaloïde beim Verseifen mit Aetzkali eine Umsetzung erleiden, in dem Sinne, dass Halogenwasserstoff abgespalten wird und eine neue tertiäre Base entsteht.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus unternahm ich es gern, zu untersuchen, in wie weit mein Alkaloïd eine Uebereinstimmung mit jenen Basen in Bezug auf diese soeben erwähnte Zersetzungsreaction zeigt.

Die Versuche selbst nun wurden in folgender Weise ausgeführt:

10 gr. Narcotinbenzylchlorid wurden in nicht allzuviel Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasser-

bade erwärmt und allmälig etwa die fünffache Menge festen Aetzkali's zugesetzt.

Bei Anwendung dieser Mengenverhältnisse fand ich, dass das Resultat am günstigsten ist.

Sofort bei dem Zusammentreffen tritt eine Trübung und eine Gelbfärbung ein, welche letztere immer intensiver wird. Zugleich tritt in starkem Maasse der unverkennbare Geruch nach Trimethylamin auf.

Nachdem sämmtliches Aetzkali zugesetzt war, wurde die Mischung noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine Menge kleiner Oeltropfen in der Flüssigkeit bildeten, die schliesslich als ölige, schwarzbraune Massen zu Boden fallen. Bei diesem Puncte ist die Reaction als beendet anzusehen.

Die Lösung wurde sodann an einen Ort kühlerer Temperatur gestellt und etwa 10 Stunden lang sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit hatten sich die Oeltropfen zu einer ziemlich festen, schwarzen Masse zusammengeballt, welche mechanisch von der Flüssigkeit getrennt wurde.

Dieses zähe, harzartige Product konnte nicht mit Wasser ausgewaschen werden, da es sich in demselben äusserst leicht löst, vielmehr musste ich es in Chloroform lösen, um es von dem anhaftenden Kali zu befreien, welches Lösungsmittel es mit grosser Begierde aufnimmt.

Nach dem freiwilligen Verdunsten der Chloroformlösung erhielt ich auch nicht eine Spur einer Krystallmasse, sondern stets nur schmierige, syrupdicke Massen. Dieselben konnten absolut nicht in einen krystallisierbaren Zustand übergeführt werden, einerlei, ob Wasser, Alkohol, Aether oder auch wieder Chloroform zu ihrer Lösung verwandt wurde.

Auch verschiedene andere Versuche, in denen die Mengenverhältnisse zwischen Narcotinbenzylchlorid und Aetzkali systematisch abgeändert waren, ergaben ebenfalls nur jene unliebsamen, schmierigen Rückstände.

Ich verzichtete deshalb darauf, eine reine benzylierte Base zu erhalten, und beschäftigte mich mit diesen schmierigen, gelbbraunen Massen, in denen doch unbedingt die rohe benzylierte Base sitzen musste, etwas eingehender.

Ich löste dieselben in verschiedentlichen Säuren, wie Salzsäure oder Salpetersäure, um so einige Salze des Benzylnarcotins — wie diese Base wohl genannt werden könnte — zu bekommen. Jedoch auch diese können sämmtlich nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden: bei dem Einengen ihrer Lösungen scheiden sich ebenfalls nur harzartige braune Massen ab.

Den Beweis, dass die Additionsproducte mit Kali jener oben erwähnten Umsetzung dennoch fähig sind, suchte ich durch das Platinchloriddoppelsalz zu führen.

Zur Darstellung desselben löste ich jene braungelben Rückstände der chloroformigen oder weingeistigen Lösung in Alkohol und setzte etwas Salzsäure hinzu. Durch Platinchlorid wurde sodann aus dieser Lösung das Doppelsalz gefällt. Es empfiehlt sich, nicht zu viel Salzsäure hinzuzusetzen, auch nicht die Rückstände direct in Salzsäure zu lösen, da das Platinchloriddoppelsalz in seinem Krystallisationsvermögen dadurch sehr beeinträchtigt zu werden scheint.

Ich erhielt so bei der dritten bis vierten Fraction ein Doppelsalz von hellgelber Farbe, das dem, aus dem Narcotinbenzylchlorid mittelst Platinchlorid direct erhaltenen, Platinchloriddoppelsalze — mit welchem es natürlich isomer ist — ungemein ähnlich sieht.

Dies Doppelsalz löst sich in viel heissem Wasser, schmilzt bei 194° C. und enthält 2 Molecüle Krystallwasser.

Dass wirklich eine isomere Verbindung vorlag, wurde durch die folgenden Analysen bestätigt.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,2140 gr. der getrockneten Substanz ergab:

0,0060 gr. H_2O = 2,80 % H_2O,

während die Formel:

$$[C_{22}H_{22}(C_7H_7)NO_7.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$$

verlangt:

2,47 % H_2O.

II. Platinbestimmung:

0,1157 gr. der getrockneten Substanz ergab:
0,0159 gr. Pt = 13,74 % Pt.

Die Formel:

$$[C_{22}H_{22}(C_7H_7)NO_7.HCl]_2PtCl_4$$

fordert:
13,89 % Platin.

III. Verbrennung:

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und Kupferoxyd bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt:

0,5025 gr. der lufttrockenen Substanz ergaben:
0,8950 gr. CO_2 = 0,2440 gr. C = 48,55 % C. u.
0,2055 gr. H_2O = 0,0228 gr. H = 4,53 % H.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	49,08 %	48,55 %	—	—
H	4,23 %	4,53 %	—	—
N	1,97 %	—	—	—
O	15,79 %	—	—	—
Cl	14,95 %	—	—	14,58 %
Pt	13,89 %	—	13,74 %	—

Schliesslich wurde noch eine Chlorbestimmung von diesem Platindoppelsalz ausgeführt.

IV. Chlorbestimmung:

0,3065 gr. der angewandten Substanz ergab:
0,1830 gr. AgCl = 0,0447 gr. Cl = 14,58 % Cl.

Die Formel verlangt dagegen:
14,95 % Chlor.

Diese Derivate des benzylierten Narcotin's unterscheiden sich sehr kenntlich von den mit ihnen isomeren Additionsproducten des Narcotin's.

Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, so weit ich sie wenigstens näher untersucht habe, können aber in keinem Falle in krystallisiertem Zustand erhalten werden, während die isomeren Additionsproducte in mehr oder weniger krystallinischem Zustande dargestellt wurden.

Deutlich tritt auch der Unterschied dieser zwei isomeren Körper bei der Reaction mit Ammoniak auf:

Während das Narcotinbenzylchlorid gegen dieses Reagens vollständig unempfindlich ist, wird das salzsaure Salz des Benzylnarcotins durch dasselbe, unter Abscheidung der freien Base, leicht zersetzt.

Der Unterschied der beiden isomeren Reihen muss vermuthlich analog, wie das für die entsprechenden Abkömmlinge der Chinaalkaloïde von

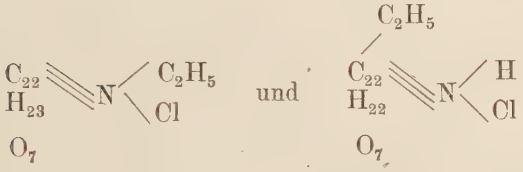
Prof. Claus entwickelt ist, in einer verschiedenartigen Lagerung des Benzyl-Restes zu suchen sein.

Es scheint demnach der Benzyl-Rest, der in in allen den beschriebenen additionellen Abkömmlingen offenbar am fünfwerthigen Stickstoff angelagert ist, unter der Einwirkung des Alkali's bei der Bildung der Salze des benzylierten Narcotin's aus dieser Bindung auszutreten und sich direct an den Kohlenstoff an Stelle eines Wasserstoffatomes zu lagern, welches mit dem Halogen als Halogenwasserstoff vom Kali aufgenommen wird.

Verschiedene Versuche, bei denen Aetzkali auf Jodmethylnarcotin und Bromaethylnarcotin zur Einwirkung gebracht wurde, verliefen genau in derselben soeben beschriebenen Weise und lieferten auch genau dieselben Resultate.

Auch hier konnte ich niemals die freie alkylierte Base selbst in analysierbarer Form erhalten, stets bekam ich harzartige Producte. Auch von diesen konnten die Salze nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. Die oben angeführten Unterschiede haben ebenfalls hier Bezug.

Somit gelangt man für die beiden isomeren Verbindungen zu folgenden Auffassungen:



Narcotinaethylchlorid Salzsaures Aethylnarcotin.

Einwirkung von Jod auf die Additionsproducte des Narcotins.

Bringt man Halogene mit den Halogenalkyl-Additionsproducte des Narcotin unter geeigneten Umständen zusammen, so sind diese Alkylhalogenürverbindungen im Stande, zwei Atome Halogen einfach zu addieren, was voraussichtlich nur dadurch geschieht, dass eine doppelte Bindung eines Pyridinkerns, der in diesen Verbindungen vorhanden sein wird, sich in die einfache löst, während die beiden Halogenatome sich an die beiden freien Valenzen der Base — des Pyridinkerns — anlagern.

Das Jodaethylnarcotin-Dijodid

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J.J_2$

stellte ich auf die folgende Weise dar:

Jodaethylnarcotin wurde in Wasser gelöst und die wässrige Auflösung mit einer concentrierten, kalten alkoholischen Jodlösung versetzt, wobei sofort ein dicker braunrother Niederschlag, aus kleinen krystallinischen Blättchen bestehend, entstand.

Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich erhielt hierbei das Dijodid des Narcotinaethyljodids als braunrothes, krystallinisches Pulver, das in seinem Krystallwasser zwischen 80 und 90° C. schmilzt. Ausgebildete Krystalle zu bekommen, gelang mir nicht, was für Lösungsmittel ich auch anwandte.

Das Dijodid ist unlöslich in Wasser, etwas löslich, wenn dem Wasser Säure zugesetzt ist, ebenso wenig löslich in Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol, am besten in Chloroform.

Beim Kochen mit Wasser wird das Dijodid unter Abgabe von 2 Atomen Jod allmälig wieder in Narcotinaethyljodid zerlegt.

Das Jodaethylnarcotin-Dijodid giebt mit Metallverbindungen krystallinische Doppelsalze.

Die Verbindung enthält $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,1647 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

0,0055 gr. H_2O = 3,03 % H_2O.

Für die Formel:

$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J.J_2+1^1/_2H_2O$

werden berechnet:

3,17 % H_2O.

II. Jodbestimmung:

1) 0,1330 gr. der getrockneten Substanz ergaben:
0,1129 gr. AgJ = 0,0610 gr. J = 45,86 % J.

2) 0,2670 gr. der getrockneten Substanz ergaben:
0,2275 gr. AgJ = 0,1229 gr. J = 46,03 % J.

Die Formel:

$$C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J.J_2$$

fordert:

46,29 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J 46,29 %	45,86 %	46,03 %.

Die Jodbestimmungen wurden durch Auflösen der Verbindung in wässriger, schwefliger Säure und durch Versetzen der Lösung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt.

Oxydation der Additionsproducte des Narcotins:

A. Des Chlormethylnarcotins mittelst Kaliumpermanganat.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Resultaten geht hervor, dass das Narcotin sich wesentlich in seinen Eigenschaften den Chinaalkaloïden anschliesst, sowohl, was seine Additionsfähigkeit mit Halogenalkylen betrifft, wie auch in Betreff seines Verhaltens bei der Behandlung der gebildeten Additionsproducte mit Kali und Silberoxyd.

Es erschien daher nicht uninteressant, nachzuforschen, ob sich bei Anwendung oxydierender Mittel auch eine Aehnlichkeit zwischen den Narcotin-Additionsproducten und denen der Chinabasen zeigen würde.

Auf gütiges Veranlassen des Herrn Prof. Dr. Claus unternahm ich es gern, mich mit dieser

wichtigen und interessanten Frage eingehender zu beschäftigen.

Bei der Oxydation der Chinaalkaloïde entstehen, wie bereits sicher nachgewiesen ist, Producte, die sich fast sämmtlich als Derivate des Chinolins resp. des Pyridins betrachten lassen. So entsteht z. B. aus dem Cinchonidin, dessen Additionsproducten und aus der, durch Kali erhaltenen tertiären Base stets dasselbe Oxydationsproduct: die Chinolinmonocarbonsäure.

Das Chinolin selbst liefert bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, während dessen Additionsproducte mit Halogenalkylen bei der Oxydation eine Spaltung im Pyridinkern eintreten lassen und die entsprechenden alkylierten Formylamidobenzoësäuren liefern.

Da nun mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden muss, dass in dem Narcotin ein Pyridin- oder Chinolinkern vorhanden ist, so ist es von Interesse zu erfahren, wo bei der Oxydation der Additionsproducte die Reaction eintritt, ob einerseits eine Chinolinmonocarbonsäure resp. eine Pyridindicarbonsäure erhalten wird, oder ob andererseits dieselbe stickstofffreie Säure entsteht, welche durch directe Oxydation des Narcotins selbst gebildet wird.

Die Oxydationsversuche wurden auf folgende Art ausgeführt:

Zur Anwendung kam Jodmethyl-Narcotin. Da jedoch die Anwesenheit des Jods nicht beson-

ders günstig schien, indem dadurch leicht secundäre Reactionen veranlasst werden können, so wurde diese Verbindung zuförderst durch Umsetzung mit Chlorsilber in die entsprechende Chlorverbindung — in das Chlormethylnarcotin übergeführt.

Die Methode, die hierbei in Anwendung gebracht wurde, ist bereits oben erwähnt worden.

10 gr. des Chlormethylnarcotins wurden in Wasser gelöst und in einen geräumigen Rundkolben gebracht; darauf wurde eine sehr verdünnte Lösung von berechneter Menge übermangansauren Kali's in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren dazu gegeben. Die Temperatur wurde zwischen 30—40° C. gehalten und der Zufluss der Kaliumpermanganatlösung so reguliert, dass keine weitere Erwärmung stattfand. Hierbei war eine Entwicklung von Kohlensäure und der Geruch nach Methylamin bemerkbar. Anfangs ging die Entfärbung des Kaliumpermanganats sehr rasch von Statten, später langsamer. Nachdem nun die sämmtliche Kaliumpermanganatlösung zugesetzt und vollständig entfärbt war, filtrierte ich von dem entstandenen Braunsteinniederschlage ab, und zog, um jeden Verlust zu vermeiden, den Rückstand mehrmals mit heissem Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden sodann auf dem Wasserbade auf ungefähr ein Dritttheil ihres Volumens eingedampft, wobei sich ihre anfangs weingelbe Lösung bedeutend dunkler färbte. Beim Neu-

tralisieren der Lösung mit verdünnter Salzsäure schäumte dieselbe in Folge der aus dem gebildeten kohlensaurem Alkali entwickelten Kohlensäure stark auf.

Bei weiterem Einengen der Lösung schied sich bald ein braungefärbter zähflüssiger Körper aus, bis nach und nach die ganze Lösung eine solche syrupdicke klebrige Consistenz angenommen hatte.

Aus dieser Masse konnte jedoch durch Behandlung mit kaltem und heissem Alkohol sowie mit Aether keine zur Untersuchung geeignete Substanz erhalten werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb immer eine dunkelbraun gefärbte, klebrige Masse, die augenscheinlich nicht einheitlich und zur Analyse untauglich ist.

Es blieb mir hierfür nur die Erklärung, dass die Oxydation zu energisch vor sich gegangen sei, und dass die ursprünglich entstandenen Producte sofort weiter zersetzt worden seien.

Ich stellte daher einen anderen Versuch mit folgenden Vorsichtsmassregeln an:

Zu der heissen Lösung des Chlormethyl-Narcotin wurde die sehr verdünnte Kaliumpermanganatlösung nur tropfenweise und unter beständigem Umschütteln der Flüssigkeit gesetzt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein-Niederschlage durch Filtration an der Saugpumpe getrennt. Das Filtrat ist gelb ge-

färbt und wurde nach genügender Verdunstung mit Salzsäure angesäuert.

Auch hier erhielt ich nach dem weiteren Eindampfen der Lösung und nach der Trennung von ausgeschiedenem schwefelsaurem Kalium bei längerem Stehen keine krystallinische Ausscheidung, sondern nur eine braune Schmiere, aus welcher ich kein für die Analyse brauchbares, krystallinisches Product erhalten konnte.

B. Oxydation des Benzylchlorid-Narcotins.

Es wurden hier mehrere Versuche angestellt, theils vollständig analog den vorigen, theils waren die Mengen des Kaliumpermanganats, das zur Oxydation in Anwendung kam, systematisch verändert. Die Art und Weise der verschiedenen Versuche war jedoch stets dieselbe, weshalb ich sie hier nicht wiederholen will. Die Resultate, die ich erzielte, waren genau die ungünstigen, wie die früheren.

Nachdem so alle Versuche vollständig fehlgeschlagen waren, änderte ich bei den nächsten Oxydationen das Verfahren vollständig.

C. Oxydation des Bromaethyl-Narcotin.

5 gr. des Additionsproductes wurden in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmälig mit einer 2 %igen Lösung von Kaliumpermanganat so lange versetzt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, d. h. bis das Filtrat einer kleinen Probe selbst eine hellrothe Farbe angenommen hatte und diese Farbe nicht wieder verlor, selbst nicht nach Tage langem Stehen. Zuerst geht die Entfärbung des Kaliumpermanganats sehr schnell vor sich, bald aber so langsam, dass man dasselbe nur tropfenweis in Zwischenräumen von mehreren Stunden zufliessen lassen kann.

Entfärbt sich die Flüssigkeit also nicht mehr, so wird sie von dem gebildeten Braunsteinniederschlag an der Saugpumpe abfiltriert. Der Niederschlag selbst wird, um alle Verluste zu vermeiden, zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgekocht.

Das Filtrat wird dann bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure versetzt und ziemlich stark eingedampft. Der Rest der Flüssigkeit wurde sodann mehrmals im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt (darauf auch noch mit Alkohol!), die aetherische Lösung, welche schwach gelb gefärbt worden war, abgelassen und dann eingeengt.

Diese Ausschüttelung aus Aether hinterliess nach dem freiwilligen Abrauchen des Aethers schöne fast farblose Krystalle — allerdings im Ganzen nur recht wenig — in Gestalt langer Nädelchen. Verunreinigt waren dieselben durch anhaftende klebrige Masse, die durch nochmaliges Umkrystallisieren zum grössten Theil beseitigt wurde. Die jetzt resultierenden Krystalle, deren Menge jedoch auf ein Minimum zurückgegangen war, erwiesen sich beim Verbrennen auf dem Platinblech als fast reine organische Substanz und zeigten den Schmelzpunct 132° C. (uncorr.).

Bei der Ausschüttelung des Restes der Flüssigkeit mit Alkohol, entstand zuerst ein dicker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, der abfiltriert wurde. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen ebenfalls krystallförmige Körper, jedoch in bedeutend mehr Schmiere gebettet. Deshalb schüttelte ich jetzt nochmals mit Aether aus.

Aus dieser aetherischen Lösung krystallisierten wiederum einige Krystalle von genau der oben beschriebenen Beschaffenheit heraus. Der Schmelz-

punct derselben lag nach dem Abpressen ebenfalls bei 132° C.

Die Menge Kaliumpermanganat, welche bei dieser Oxydation verbraucht worden war, betrug 22,5 gr. Dies entspricht 22 Atomen Sauerstoff, die verwendet werden, um 1 Molecül Bromaethyl so weit zu oxydieren, bis keine Einwirkung des Kaliumpermanganats mehr in der Kälte wahrzunehmen ist.

Die so geringe Ausbeute musste mich den Schluss ziehen lassen, dass die Oxydation auch unter diesen Umständen noch zu energisch vor sich gegangen ist, und dass die zuerst gebildeten Producte sofort wieder weiter zu Kohlensäure, Wasser etc. zersetzt worden sind.

Deswegen setzte ich bei dem nächsten Versuche das Kaliumpermanganat noch vorsichtiger zu und zwar nur die Hälfte.

5,7 gr. der Substanz waren angewandt, zur Oxydation wurden 12,8 gr. übermangansaures Kali verbraucht. Es entspricht dies 11 Atomen Sauerstoff, die zur Einwirkung auf ein Molecül Bromaethylnarcotin kommen.

Der Gang dieses Versuches war im übrigen genau der nämliche, wie beim letzten, weswegen ich auf die nähere Beschreibung an dieser Stelle verzichten will.

Das Product, das ich hier aus den aetherischen Lösungen in viel reichlicherer Menge er-

hielt, gestattete mir, nähere Untersuchungen damit anzustellen.

Die wohlausgebildeten, nadelförmigen Krystalle zeigen nach wiederholtem Reinigen den Schmelzpunct 138° C. (uncorr.), lösen sich leicht in Alkohol und Aether, auch in Wasser, verbinden sich direct mit Ammoniak und zersetzen sich nicht beim Schmelzen, sondern krystallisieren nach dem Erkalten wieder in derselben Form aus, nur ist hierbei ihre Farbe etwas dunkler geworden.

Aus allen diesen Eigenschaften ist mit Sicherheit zu schliessen, dass die von mir erhaltene Säure Opiansäure ist, also dieselbe Verbindung, die auch durch directe Oxydation des Narcotins erhalten wird.

Die Opiansäure, von der Structur

$$C_6H_2.(O.CH_3)_2\begin{cases}COH\\COOH\end{cases}$$

verlangt den Schmelzpunct 140° C. Diese kleine Differenz wird wohl in der Unterschiedlichkeit der Thermometer zu suchen sein.

Es ist also erwiesen, dass bei Einwirkung von 11 Atomen Sauerstoff auf ein Molecül Bromaethylnarcotin die Oxydation an dem stickstofffreien Theil vor sich geht, während der stickstoffhaltige Theil wegoxydiert zu werden scheint.

D. Oxydation der aus Narcotin-Aethylbromid durch Kali erhaltenen tertiären Base.

Zum Schluss meiner Arbeit veranlasste mich Herr Prof. Dr. Claus noch, zu untersuchen, ob etwa bei der Oxydation der aus Narcotinaethylbromid durch Kali erhaltenen tertiären Base mittelst Kaliumpermanganat ebenfalls Opiansäure entstünde.

Die Darstellung dieser tertiären Base habe ich bereits früher erwähnt und auch gesagt, dass dieselbe in freiem Zustand nicht in krystallisierter Form erhalten wurde, sondern nur als harzartiger, schwarzbrauner Körper.

Diese dunkle klebrige Masse wurde in Wasser vertheilt und fernerhin bei der Oxydation genau so verfahren, wie in den beiden letzten Versuchen. Von einer nochmaligen Beschreibung sehe ich deswegen ab. Nur kurz will ich erwähnen, dass ge-

nau dieselben Mengenverhältnisse in Angriff genommen wurden, dass genau ebensoviel Atome Sauerstoff — in einem ersten Versuch 22 Atome, in einem zweiten 11 — zur Einwirkung kamen.

In beiden Fällen war jedoch das Resultat ein äusserst ungünstiges, denn ich erhielt weiter nichts als schmierige Rückstände, in denen, selbst nach langem Stehen auch nicht das Geringste von krystallähnlichen Körpern zu entdecken war.

Dem äussern Habitus dieser Schmieren jedoch nach und dem Verhalten der Lösungsmittel gegenüber scheint mir keine Opiansäure in diesen gummiartigen Massen vorhanden zu sein, so dass mit ziemlicher Bestimmtheit anzunehmen ist, dass hier die Oxydation im anderen Sinne verläuft.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Claus im Sommersemester 1885 begonnen und am Schluss des Winter-Semesters 1886/87 beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Claus für die mir in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung bei Anfertigung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

Der Verfasser.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Stöcker.
1887.